



TITLE:

赤外外部反射分光法によるラング ミュア・プロジェクト膜の分子配 向の定量的解析(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

長谷川, 健

CITATION:

長谷川, 健. 赤外外部反射分光法によるラングミュア・プロジェクト膜の分子配向の定量的解析. 京都大学, 1995, 博士(理学)

ISSUE DATE:

1995-07-24

URL:

<https://doi.org/10.11501/3105587>

RIGHT:

The Main Paper 2 is not the published version. Please cite only the published version. 主論文2は出版社版ではありません。引用の際には出版社版をご確認ご利用ください。

氏 名	は せ がわ たけし 長 谷 川 健
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	論 理 博 第 1276 号
学位授与の日付	平 成 7 年 7 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	赤外外部反射分光法によるラングミュア・プロジェクト膜の分子配向の定量的解析

論文調査委員	(主 査) 教 授 中 原 勝 教 授 松 井 正 和 教 授 小 林 隆 史
--------	--

論 文 内 容 の 要 旨

水面上に展開した単分子膜を固体基板上に転写し、逐次累積したラングミュア・プロジェクト (LB) 膜は、高い分子配向性を有するとともに、厚みや組成を分子の次元で制御することができる。そこで、この LB 膜に機能性有機分子を組み入れて高度に組織化し、次世代の電子素子等に応用しようとする試みが盛んに行われている。その際、発現する機能と膜分子の構造とは密接に関連しているため、膜構造のキャラクタリゼーションが重要な課題となってきた。本研究は、非金属基板や金属基板上に作成した LB 膜の分子配向を、赤外外部反射法を用いて定量的に評価する方法を検討したものである。

まず、ガリウム砒素基板上に累積した、ステアリン酸カドミウム 9 層 LB 膜の偏光赤外外部反射スペクトルを、種々の入射角で測定した。その結果、電気ベクトルが入射面に垂直な s 偏光では、観測される全てのバンドは、負の反射吸光度を示した。一方電気ベクトルが入射面に平行な p 偏光では、入射角が小さいときにはバンドによって正や負の反射吸光度を示したが、入射角が空気-ガリウム砒素界面でのブリースター角 73° を越えると、正の反射吸光度を示していたバンドが負に転じ、負のバンドは逆に正に転じた。この測定結果は、光学的に等方的な薄膜系で成り立つハンセンの光学理論を用いて、理解できることを示した。また、これにより分子配向の解析も、おおざっぱではあるが、行えることがわかり、膜中のステアリン酸カドミウムの分子鎖軸が、膜面に高度に垂直配向している結果が得られた。

しかし、上の解析は、あくまで近似的であるため、誤差が非常に大きく、より厳密な光学的取り扱いを行う必要があった。そこで、多くの LB 膜で成り立つ一軸配向系に対して、光学異方性を取り入れた光学理論の導出を行っている。膜法線に関し、一軸的光学異方性が存在する場合には、複屈折のため s 偏光入射と p 偏光入射で、それぞれ常光線と異常光線に分かれる。空気-膜界面において、常光線はスネルの法則に基づいて屈折して進むが、異常光線は、これには従わない。この際の光学理論を詳細に検討し、光学的に等方的な理論を異方的な理論に書き変える原理を見いだした。これを用いて、前述のステアリン酸カドミウム 9 層 LB 膜の分子配向を定量的に計算した。その結果、ステアリン酸カドミウムの炭化水素鎖軸の、膜法線方向からの傾き角は $13.8 \pm 1^\circ$ と求まり、X 線回折法によって求めた 14.4° と実験誤差内でよく

一致した。

さらに、この解析法を金属基板上の薄膜試料に対する外部反射法である反射吸収法にも適用した。その結果、従来の解析ではゼロに近似されてきた膜面内の吸光度成分の入射角分散が初めて明らかになり、その成分を考慮に入れて配向解析する必要性が認められた。そこで、この手法を用いて、LB膜の層位置による熱安定性の違いを検討した。すなわち、重水素化したステアリン酸カドミウム9層LB膜の途中1層だけを、重水素化していない層に置き換えて観測し、特定の一層だけの分子配向を定量的に求め、その温度変化を追跡した。その結果、層位置によらず膜の結晶-液晶相転移を起こす温度は105°Cと一定であるものの、基板に近い層ほど転移後の液晶状態での分子鎖の乱れが大きくなることが初めて明らかになった。

以上をまとめると、LB膜の構造、特に分子配向を調べる目的で、これまであまり用いられていなかった赤外外部反射法に着目し、測定技術の向上に努めるとともに、観測されるスペクトル強度の理論的再現と、その過程で得られる分子配向解析とを行った。さらに、その成果を使って、LB膜の層位置による分子鎖の乱れの違いを明らかにすることができた。

論文審査の結果の要旨

機能性LB膜の開発の際、肝要なことは、発現する機能と膜分子の構造とが如何に相関するかを的確に把握することであり、そのためには、超薄膜であるLB膜の分子構造や分子配向を精度よく評価する方法の開発が望まれる。赤外分光法を取り上げた場合、膜が薄いことから感度不足を補うため、これまで、LB膜を平滑金属板上に累積し、表面電場の増大効果を利用して測定する反射吸収法や、ゲルマニウムなどの屈折率の大きいプリズムの表面に膜を作製し、内部多重反射法により利得を稼ぐなどの手だてが講じられてきた。しかし、実用に供される固体基板は種々雑多なものが考えられるため、如何ような基板であっても、その場測定ができる方法の登場が待たれていた。そこで、申請論文は、上の要請に応えるべく、金属基板に限定せず、非金属基板上に作成したLB膜についても、赤外外部反射を用いて、その分子配向を定量的に評価する方法を検討している。幸い、フーリエ変換赤外分光法の進歩により、感度向上そのものには著しいものがあり、この研究を可能とした背景となっている。

論文の前半では、ガリウム砒素基板上に累積した、ステアリン酸カドミウム9層LB膜の偏光赤外外部反射スペクトルを、種々の入射角で測定している。その結果、偏光の方向や、入射角の違いにより、観測されるバンドは、正や負の反射吸光度を示すという風奇妙な現象に遭遇している。この現象は、外部反射スペクトルではよく現れる一般的なものであるが、この要因の理論的考察が、これまで不十分であった。申請論文では、この現象が、光学的に等方的な薄膜系で成り立つハンセンの光学理論を用いて、大略理解できることを、まず示している。また、これにより分子配向の解析も近似的に行えることが示され、膜中のステアリン酸カドミウムの分子鎖軸が、膜の法線方向に高度に配向している結果を得ている。また、LB膜の層数を変えて外部反射スペクトルを測定したところ、1層の超薄膜からの測定が可能であって、19層の厚みに到るまで、その膜構造に違いがないことを確認している。

論文の後半で、申請者は多くのLB膜で成り立つ一軸配向系に対して、厳密な光学的取り扱いを行うために、光学異方性を取り入れた理論の導出を行っている。これは従来から切望されてきた問題であるが、

光学的に等方的な系で成立する理論を、異方的な系に拡張する際に、必ずしも容易ではない問題を抱えていた。申請者はこの問題を見事に解決し、新しい理論式を導出することに成功している。これを用いた、ステアリン酸カドミウム 9 層 LB 膜の分子配向の定量的な計算結果は、X 線回折法によって求めたものと、よく一致しており、この方法の信頼性が高いことを示している。申請者は、さらに、この解析法を金属基板上の試料に対する外部反射法である反射吸収法にも適用し、同位体置換法により、特定の一層のみの分子配向を定量的に求めることに成功している。この手法を用いて、LB 膜の層位置による熱安定性の違いを検討した結果、基板に近い層ほど転移後の液晶状態での分子鎖の規則性の乱れが大きくなることを初めて明らかにしている。同時に、転移後の遷移モーメントの配向角は、すべて温度上昇とともにマジックアングル (54.7°) に近づく傾向を示し、本解析法の信頼性の良さを裏付ける結果となっている。

以上のように、申請論文は LB 膜の非破壊的評価法として、これまであまり用いられていなかった赤外外部反射法に着目し、測定条件の詳細な検討を行うとともに、観測されるスペクトル強度の理論的解釈と、これを用いた分子配向解析に大きな進歩をもたらしている。さらに、この方法により、LB 膜の層位置による分子鎖の規則性の乱れの違いを、はじめて明らかにするなど、本方法が LB 膜の精緻な構造情報を得る手段として優れたものであることを示した意義は大きい。よって、申請論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認めた。

なお、主論文に報告されている研究業績を中心とし、これに関連した研究分野について試問を行った結果、合格と認めた。